

624[.039.3+.378.32]

ЛАЗЕРНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ

Н. В. Карлов, А. М. Прохоров

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	583
2. Методы лазерного разделения изотопов	585
3. Селективная фотоионизация атомов	587
4. Селективная диссоциация молекул	595
5. Одноступенчатые селективные процессы	601
6. Заключение	607
Цитированная литература	608

1. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в квантовой электронике наряду с чисто лазерными исследованиями все большее и большее значение приобретают исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом. При этом способность лазеров концентрировать световую энергию в пространстве, во времени, в спектральном интервале может быть использована двояко. С момента появления лазеров наибольшее внимание уделялось использованию процессов нерезонансного взаимодействия интенсивных световых потоков с веществом как в непрерывном, так и в импульсном режимах. Примеры такого чисто силового лазерного воздействия хорошо известны. Это — лазерная обработка сверхтвердых материалов, лазерная сварка, лазерный управляемый термоядерный синтез и многое другое.

Вместе с тем особый интерес представляют резонансные взаимодействия интенсивного лазерного излучения с веществом, дающие возможность селективного воздействия на атомы, ионы, молекулы и молекулярные комплексы. При высокой спектральной яркости излучения становится возможным селективное протекание процессов фотодиссоциации, фотоионизации, фотохимических процессов и т. п. К этому следует добавить, что для лазерного способа ввода энергии характерны точная локализация, дозированность, однородность и стерильность.

Очевидно, что резонансное взаимодействие интенсивного лазерного излучения с веществом может быть применено для лазерного разделения изотопов при условии сохранения селективности воздействия. Общая идея использования различия в спектрах поглощения атомов, молекул и т. п., вызванного различием их изотопного состава, для оптического разделения изотопов, т. е. идея использования изотоп-сдвига в спектрах поглощения для разделения изотопов, была высказана достаточно давно и, очевидно, не нуждается в обосновании. Хотя задолго до появления лазеров было осуществлено разделение изотопов ртути светом ртутной лампы моноизотопного состава¹, только применение лазеров делает

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», «Успехи физических наук», 1976 г.

метод разделения изотопов светом достаточно универсальным и производительным.

К настоящему времени развитие лазерной техники достигло такого уровня, при котором становится возможным проведение систематических исследований по лазерному разделению изотопов различных элементов. Создание перестраиваемых лазеров ультрафиолетового, видимого и ИК диапазонов высокой монохроматичности и мощности, разработка методов измерения и стабилизации частоты их излучения обеспечивают материальную базу развития работ по лазерному разделению изотопов.

Вместе с тем, применительно к молекулярным системам к настоящему времени после открытия эффекта отрыва колебательной температуры от поступательной и химического действия ИК лазерного излучения^{2,3} накоплен большой экспериментальный материал и достигнута определенная степень ясности*) в вопросах возбуждения высших колебательных состояний молекул квантами ИК-лазерного излучения.

Для атомных систем вопросы возбуждения электронных уровней энергии прекрасно разработаны в классической атомной спектроскопии. И, если существуют лазеры, обеспечивающие селективное возбуждение достаточно большого количества атомов, применительно к разделению изотопов остается решить только задачу выделения селективно возбужденных частиц.

Таким образом, развитие лазерной техники и результаты исследований резонансного взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом создали предпосылки, необходимые для решения проблемы лазерного разделения изотопов.

Вместе с тем, потребности развития энергетики диктуют необходимость поиска новых методов разделения изотопов, прежде всего изотопов урана. Известно, что при делении одного атома урана-235 освобождается энергия примерно в 200 Мэв , или, иначе говоря, $1 \text{ г } ^{235}\text{U}$ дает энергию в $7,2 \cdot 10^6 \text{ кдж}$ ($= 2 \cdot 10^8 \text{ квт-час}$). В то же время по данным администрации США по исследованиям и разработкам в области энергетики (ERDA) энергетические затраты на один атом ^{235}U при разделении изотопов урана газодиффузионным методом составляют 3 Мэв , методом центрифугирования 450 кэв ⁸. При колоссальных масштабах и темпах развития современной энергетики разработка новых, потенциально более экономичных методов приводит к весьма существенной экономии как капитальных затрат, так и оборотных средств. По данным ERDA при современном уровне развития лазерной техники к концу столетия экономия составит $70-80$ млрд. долларов. При этом в силу потенциальной способности лазерного метода разделения более полно извлекать требуемый изотоп из исходной смеси очень существенной и при том не только с чисто экономической точки зрения является возможность более полно использовать урановые руды, запасы которых, очевидно, ограничены.

О масштабе потребностей в разделении урана можно судить по Директивам ЦК КПСС и Государственным планам СССР по развитию атомной энергетики СССР.

В соответствии с опубликованными данными⁹ к 1980—1982 гг. общая мощность АЭС СССР составит $3 \cdot 10^4 \text{ Мвт}$, и разработка лазерного метода обогащения урана представляется с этой точки зрения весьма привлекательной.

Кроме того, универсальность лазерного разделения изотопов делает возможным резкое удешевление получения изотопов всех элементов

*) Селективному, главным образом химическому, действию ИК лазерного излучения посвящен ряд обзоров (см., например, 4,7).

таблицы Менделеева, выделение которых хорошо разработанными методами разделения урана либо невозможно, либо нецелесообразно ввиду сравнительно малой потребности. Таким образом, потребности спектроскопии, химии, биологии, медицины, агрономии, археологии и т. д. также диктуют необходимость разработки лазерных методов разделения изотопов.

2. МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ

Общим для всех методов лазерного разделения изотопов является селективное возбуждение желаемой изотопической компоненты лазерным излучением достаточной монохроматичности и интенсивности и физический отбор возбужденных изотопов, основанный на тех или иных сторонах взаимодействия селективно возбужденных атомов или молекул с физическими или химическими агентами. Именно уникальная способность лазерного излучения возбуждать атомы или молекулы только нужного сорта приводит к уменьшению энергозатрат при лазерном разделении изотопов по сравнению с обычными методами. Очевидно, что последующие физические или химические процессы, в которых принимают участие возбужденные частицы (как, вообще говоря, и процесс возбуждения до достаточно высокой энергии, в некоторых случаях необходимой для эффективного взаимодействия), должны идти с минимальной потерей селективности возбуждения.

Различие между теми или иными конкретными методами лазерного разделения изотопов состоит в том, какой именно применен процесс физического, химического или плазмохимического взаимодействия возбужденных частиц или их фрагментов.

Важным является также различие в объектах разделения. Методы лазерного разделения изотопов могут быть применены как к атомным, так и к молекулярным системам. Линейчатые спектры атомов с их ярко выраженным изотоп-сдвигом, обычно заметно превышающим доплеровскую ширину линии (см., например, обзоры¹⁰), удобны для резонансного лазерного воздействия. Вместе с тем, для многих тугоплавких элементов получение атомарного пара достаточной плотности представляет собой сложную техническую задачу, что серьезно ограничивает общую применимость атомов в чистом виде. Многие химические соединения даже тяжелых атомов, как правило, более летучи. Но их электронные спектры существенно осложнены вращательно-колебательной структурой, маскирующей изотоп-сдвиг и поэтому препятствующей селективному лазерному воздействию. Использование колебательных спектров молекул также может быть затруднено наличием вращательной структуры, приобретающей у тяжелых молекул характер практически сплошного спектра. Здесь, однако, возможен определенный прогресс при сильном охлаждении молекулярного газа, например, в газодинамических процессах, что должно приводить к «прореживанию» вращательного спектра.

Существенным является также вопрос о состоянии того ансамбля частиц, которые подвергаются лазерному воздействию. Очевидно, что селективность лазерного возбуждения наилучшим образом сохраняется при воздействии на пучок не взаимодействующих друг с другом атомов или молекул. Но у пучков мала плотность и, тем самым, мала производительность. Требование увеличения производительности приводит к газовой фазе, в принципе мыслима конденсированная фаза. При этом, как правило, в силу эффективного увеличения интенсивности внутренних взаимодействий в облучаемом ансамбле частиц следует ожидать ухудшения селективности процесса лазерного разделения изотопов. Здесь следует иметь в виду наличие конфликта между требованиями высокого коэффи-

циента разделения и высокой производительности (возникающего, как это хорошо известно ¹¹, при анализе любого метода разделения изотопов), решение которого может носить только компромиссный характер.

Методы лазерного разделения изотопов характеризуются также тем, применено в них одно- или многоступенчатое радиационное воздействие. При одноступенчатых процессах один лазерный квант селективно возбуждает один уровень энергии атома или молекулы. Затем для отделения желаемого изотопа используется взаимодействие селективно возбужденного состояния с тем или иным физическим или химическим агентом. Здесь могут быть применены световое давление ^{12, 13}, резонансное рассеяние пучка возбужденных частиц на себе подобных, но не возбужденных частицах ¹⁴, рассеяние в сильном поле резонансной стоячей волны ¹⁵, отклонение пучка колебательно-возбужденных молекул неоднородным электрическим полем ¹⁶, гетерогенное разделение колебательно-возбужденных молекул ¹⁷. В химической кинетике хорошо известно ¹⁸, что возбужденные атомы и молекулы становятся существенно более реакционноспособными. Энергия активации химических реакций обычно велика. Поэтому одноступенчатое возбуждение в этом случае применимо, по-видимому, главным образом для атомов, хотя и следует указать примеры успешного лазерного разделения изотопов водорода в одноступенчатых процессах селективного фотобромирования метанола ¹⁹ и селективной фотопреддиссоциации формальдегида ²⁰.

При многоступенчатых процессах для возбуждения частиц до достаточно высокой энергии и резкого изменения их строения или их физических свойств применяется несколько, иногда много, квантов излучения. Разумеется, по крайней мере на одной из ступеней возбуждение должно быть селективным. Применительно к атомам большой интерес представляет селективная двухступенчатая фотоионизация ²¹, успешно применявшаяся в первых опытах по лазерному разделению изотопов урана ²². В молекулярном случае нашла применение двухступенчатая селективная фотодиссоциация ²³, использованная для лазерного разделения изотопов азота ²⁴ (молекулы аммиака NH_3) и бора ²⁵ (молекулы трихлорида бора BCl_3).

При использовании колебательных уровней энергии молекул весьма многообещающим является применение многих квантов одного и того же лазерного излучения, приводящее к эффектам многоступенчатой мгновенной (бесстолкновительной) диссоциации молекул ²⁶ и образования ионов ²⁷ при резонансном воздействии ИК лазерного излучения. Эффект мгновенной диссоциации был использован для осуществления изотопически селективной реакции молекул газа BCl_3 с кислородом ²⁸, а также молекул газа SF_6 с водородом и стенками стеклянной кюветы ²⁹. В случае образования ионов электрическое разделение изотопов представляется, конечно, более привлекательным, чем химическое связывание селективно полученных осколков молекул.

Хотя многоступенчатые лазерные процессы весьма перспективны, особенно применительно к молекулам с хорошо выраженным изотопсдвигом, следует иметь в виду, что лазерное излучение может быть наиболее эффективно использовано в одноступенчатых процессах.

Наконец, рассматривая возможность промышленного применения какого-либо конкретного метода лазерного разделения изотопов, необходимо иметь в виду, непрерывным или импульсным является рассматриваемый процесс, и может ли в импульсном случае достигнута высокая частота повторения.

В заключение этого раздела отметим очевидную важность разработок перестраиваемых лазеров во всем диапазоне частот, освоенных

квантовой электроникой. Этой важной проблеме посвящен ряд обзоров ³⁰⁻³³.

Заметим, что уже в одном из первых обзоров по достижениям в реализации параметрических генераторов лазерного излучения с перестраиваемой частотой ³¹ отмечена важность их применения для селективного возбуждения избранных связей в молекулах.

В дальнейшем изложении будет проведено рассмотрение наиболее интересных, по нашему мнению, методов и приведены результаты имеющихся экспериментов по лазерному разделению изотопов.

3. СЕЛЕКТИВНАЯ ФОТОИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ

К настоящему времени возможности применения ИК лазеров в значительной мере ограничены отсутствием достаточно мощных плавно перестраиваемых лазеров во многих участках ИК спектра. В видимом и ближних ИК и УФ диапазонах такие лазеры существуют. Это — лазеры на красителях, используемые как на основной частоте, так и в режиме генерации гармоник. Поэтому особую важность приобретает двухступенчатая фотоионизация атомов. В этом случае одна из резонансных линий поглощения атома возбуждается достаточно монохроматичным перестраиваемым лазером, а возбужденные атомы ионизируются излучением другого лазера или некогерентного источника. Как известно, с помощью этого метода достигнуто разделение изотопов урана ²², а также кальция ³⁴.

При анализе селективной фотоионизации атомов следует отличать необходимость получения высокой степени разделения и выделения всех нужных атомов из исходной смеси, не обращая внимания на квантовую эффективность процесса разделения и его производительность, от случая, когда важное значение имеют производительность метода и его квантовая эффективность по отношению к дорогостоящему лазерному излучению ³⁵. Проведение анализа в последнем случае требует учета процессов, приводящих к потере селективности, прежде всего резонансной перезарядки и резонансной передачи возбуждения.

Первому случаю соответствует двухступенчатое лазерное воздействие на пучок не взаимодействующих друг с другом атомов.

Рассмотрим вопрос об эффективности двухступенчатого селективного воздействия в пучке ³⁶. Пусть в пучке атомов, влетающих со скоростью v в область взаимодействия с излучением, плотность потока интересующих нас атомов составляет S_1 . В результате двухступенчатого воздействия свойства этих атомов существенно и необратимо меняются, они ионизируются, что позволяет их легко отсортировать. Если при вылете из области взаимодействия плотность потока ионов составляет S_3 , то мерой эффективности воздействия является отношение S_3/S_1 . Пусть длина области взаимодействия равна L . Примем, что эта область освещена однородно, свет падает на пучок нормально направлению пролета атомов, и пучок является оптически тонким слоем. Тогда задача является одномерной. Введем ось x , направленную вдоль пучка (рис. 1) и рассмотрим трехуровневую систему (рис. 2). Пусть $n_1(x)$ — плотность атомов на нижнем уровне, $n_2(x)$ — на возбужденном метастабильном уровне, $n_3(x)$ —

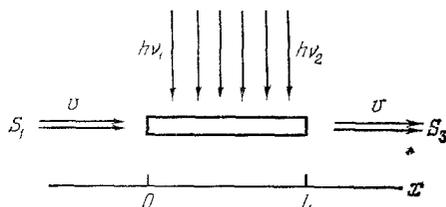


Рис. 1. Схема двухступенчатого воздействия на пучок.

плотность ионов. Объемные плотности соотношениями $n = S_{jv}$ связаны с плотностями потоков.

При учете градиента плотности атомов по потоку скоростные уравнения имеют такой вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_1(x) &= (n_2 - n_1) W_1 + \frac{n_2}{\tau} - v \frac{\partial n_1}{\partial x}, \\ \frac{\partial}{\partial t} n_2(x) &= (n_1 - n_2) W_1 - \frac{n_2}{\tau} - n_2 W_2 - v \frac{\partial n_2}{\partial x}, \\ \frac{\partial}{\partial t} n_3(x) &= n_2 W_2 - v \frac{\partial n_3}{\partial x}; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

здесь W_1 — вероятность индуцированных лазерным излучением селективных переходов с основного на возбужденный метастабильный уровень (первая ступень), τ — время жизни этого метастабильного уровня; W_2 — вероятность ионизации при переходах с возбужденного метастабильного уровня в сплошной спектр под действием поля излучения соответствующей частоты (вторая ступень). Считается, что кратности вырождений первого и второго уровней одинаковы и что рекомбинаций нет.

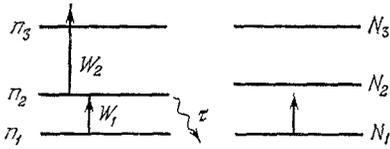


Рис. 2. Схема уровней энергии двухступенчатого воздействия на пучок. Условно показано отсутствие воздействия на нежелательный изотоп (N_3), переход $1 \rightarrow 2$ для которого выпадает из резонанса.

В стационарных условиях (непрерывное воздействие) для того, чтобы эффективность воздействия приближалась к единице, время пролета области взаимодействия $\tau_0 = L/v$ должно сильно превышать некоторое эффективное время жизни возбужденного метастабильного состояния $\tau_{эфф}$.

При малой интенсивности радиационных воздействий, т. е. вдали от насыщения, когда $W_1\tau$, $W_2\tau \ll 1$, значение $\tau_{эфф}$ из-за многократной перекачки атомов на переходе $1 \rightarrow 2$ сильно возрастает по сравнению с τ ,

$$\tau_{эфф} = \frac{\tau}{W_1\tau W_2\tau}. \quad (2)$$

При этом с точностью до малых второго порядка

$$\frac{S_3}{S_1} = 1 - e^{-\tau_0/\tau_{эфф}}. \quad (3)$$

При малом времени пролета $\tau_0 \ll 1/W_2W_1\tau$ эффективность мала и $S_3/S_1 = W_1\tau W_2\tau_0$.

Даже при малой вероятности ионизации ситуация резко улучшается при сильном насыщении первого перехода, обеспечивающего селективность воздействия. В случае, когда $W_1\tau \gg 1 \gg W_2\tau$, для S_3/S_1 верна формула (3) со значением

$$\tau_{эфф} = \frac{2}{W_2}. \quad (4)$$

При малом времени пролета $\tau_0 \ll 2/W_2$, $S_3/S_1 = W_2\tau_0/2$.

Рассмотрим более подробно случай сильного насыщения первой (селективной) ступени. Условие $W_1\tau \gg 1$ соответствует плотности потока излучения $I_1 = h\nu_1/\sigma_1\tau$, где $h\nu_1$ — энергия кванта резонансного перехода, а σ_1 — его сечение. На длине волны 0,6 мкм при $\sigma_1 = 10^{-13} \text{ см}^2$ и $\tau = 10^{-6} \text{ сек}$ плотность потока излучения должна превышать 2 вт/см^2 . Эффективность использования насыщающего излучения в конкретной геометрии опыта может быть увеличена путем применения систем зеркал.

Обычно лазерный источник излучения характеризуется не плотностью потока, а мощностью излучения. При заданной мощности, если оставить в стороне вопросы расходимости излучения и формирования светового пятна в области взаимодействия, плотность потока определяется в нашем случае длиной области взаимодействия L . Выбор L обусловлен значением $\tau_{эфф}$, в рассматриваемом случае равном $2/W_2$. В свою очередь вероятность $W_2 = I_2\sigma_2/h\nu_2$, где $h\nu_2$ — энергия кванта фотоионизации с возбужденного уровня, σ_2 — сечение этого процесса, а I_2 — плотность потока ионизирующего излучения. При скорости атомов в пучке 10^4 см/сек значение $L = 2 \div 3$ см ($\tau_0 = (2 - 3) \cdot 10^{-4}$ сек) будет достаточным для достижения $S_3/S_1 \approx 1$ при $\tau_{эфф} \approx 10^{-4}$ сек. При $\sigma_2 = 10^{-17}$ см² и $h\nu_2 = 6 \cdot 10^{-19}$ Дж это может быть обеспечено плотностью потока ионизирующего излучения $I_2 = 10^3$ вт/см². Для пучка с поперечными размерами, составляющими доли см, полученные оценки свидетельствуют о возможности полного извлечения требуемого изотопа из подвергаемой воздействию смеси при мощностях облучения в доли ватта для первой и доли киловатта для второй ступени.

Рассмотрим теперь более общую кинетическую схему двухступенчатой лазерной фотоионизации атомов, позволяющую определить такие важные параметры как полное число выделенных ионов, квантовая эффективность и коэффициент разделения, при учете основных процессов, ведущих к потере селективности³⁷. Среди таких процессов наиболее существенную роль играют резонансная перезарядка и резонансная передача возбуждения. Известно³⁸, что эффективное сечение для этих процессов значительно превышает газокинетическое и составляет $10^{-13} - 10^{-14}$ см².

В силу того, что доплеровская ширина линий резонансного поглощения атомов может быть по порядку величины близка к изотоп-сдвигу, при анализе следует учитывать возможность потери селективности возбуждения за счет нежелательного поглощения на крыльях спектральных линий.

Для уменьшения доплеровской ширины и возможно большего исключения влияния столкновений применяются хорошо коллимированные атомные пучки, что ограничивает применимость двухступенчатой селективной фотоионизации областью малых плотностей. Это в свою очередь при наличии достаточно мощного лазера ограничивает производительность метода. Оптимизация всего процесса разделения в целом делает необходимым определение того, в какой мере допустимо увеличение плотности атомов с точки зрения эффективности и селективности процесса.

Рассмотрим кинетику населенностей энергетических уровней в смеси изотопов А и В, находящихся в газовой фазе (рис. 3). В момент времени $t = 0$ включается излучение, резонансное со спектральной линией атомов А и обладающее шириной спектра, достаточной для возбуждения всех атомов в пределах доплеровского контура. Это излучение может захватывать крыло спектральной линии атомов В. Одновременно с резонансным излучением на атомы действует излучение, при поглощении квантов которого возбужденные атомы А и В ионизируются. Возбужденные

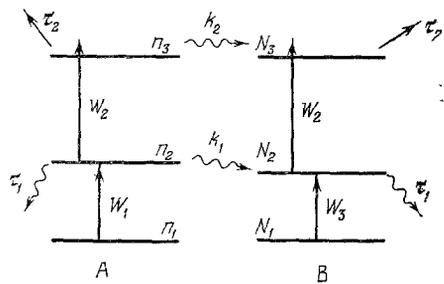


Рис. 3. Схема уровней энергии двухступенчатой селективной фотоионизации газа атомов А и В.

атомы A и B могут отдавать энергию возбуждения невозбужденным атомам A и B в резонансном процессе с константой скорости k_1 . Аналогично, ионизованные атомы каждого сорта могут обмениваться электронами с атомами другого сорта в процессе резонансной перезарядки с константой скорости k_2 . Пусть концентрация атомов A значительно меньше, чем B , $n_0 \ll N_0$, что соответствует наиболее важному случаю выделения редких изотопов. Относительную концентрацию возбужденных N_1/N_0 и ионизованных N_2/N_0 атомов B можно считать малой и не учитывать перезарядку атомов B и резонансную передачу энергии возбуждения от B к A , что существенно упрощает анализ. Отметим, что эти процессы играют положительную роль. Радиационное время жизни возбужденных атомов τ_1 , одинаковое для A и B , будем считать совпадающим с их полным временем жизни. Среднее время удаления ионов из области взаимодействия атомов с излучением обозначим τ_2 . Анализ показывает, что все характеристики процесса разделения ухудшаются по мере увеличения числа актов перезарядки в течение времени разделения. Как правило, длительность разделения достаточно велика, $\tau_2 \geq 10\tau_1$. Поэтому наиболее вредным процессом является перезарядка, а влиянием передачи возбуждения можно пренебречь. Отметим, что даже относительно слабое возбуждение атомов B за счет крыльев их линии поглощения может сильно уменьшить коэффициент разделения.

Для того чтобы достигнуть величины квантовой эффективности $\alpha \approx 1$, необходима большая скорость фотоионизации, $W_2\tau_1 \geq 1$. Так как сечение фотоионизации мало, $\sigma_2 = 10^{-17} - 10^{-18} \text{ см}^2$, то для этого требуется большая мощность ионизирующего излучения, при этом его энергия практически не поглощается атомами. Положение можно несколько улучшить, если осуществлять ионизацию резонансно, через автоионизационные состояния³⁸. Тогда сечение ионизации может быть равно $\sigma_2 = 10^{-15} - 10^{-16} \text{ см}^2$, но все-таки оптическая толщина газа для ионизирующего излучения останется на 4–5 порядков меньше, чем для резонансного излучения ($\sigma_1 = 10^{-11} - 10^{-13} \text{ см}^2$). Тем не менее, учитывая высокие требования к качеству резонансного излучения, целесообразно определить квантовую эффективность по отношению именно к этому излучению.

При больших значениях $W_2\tau_1$ и в пренебрежении возбуждением атомов B на крыле линии их резонансного поглощения для полного числа выведенных ионов n , квантовой эффективности α и коэффициента разделения η справедливы соотношения

$$\begin{aligned} n &= \frac{n_0}{1 + k_2 N_0 \tau_2}, \\ \alpha &= \frac{1}{1 + k_2 N_0 \tau_2} = \frac{n}{n_0}, \\ \eta &= \frac{1}{k_2 n_0 \tau_2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Тогда при малых плотностях, когда $k_2 N_0 \tau_2 \ll 1$, коэффициент разделения велик, квантовая эффективность стремится к 100%, практически все атомы сорта A преобразуются в выделяемые ионы, как это было показано выше для случая бесстолкновительного пучка. Но массовая производительность при этом мала.

При удалении ионов внешним электрическим полем при малых плотностях газа среднее время пролета ионов к катоду не зависит от плотности. С увеличением плотности выход ионов растет пропорционально n_0 , а коэффициент разделения падает пропорционально $1/n_0$. При $k_2 N_0 \tau_2 \geq 1$

бесстолкновительный режим движения ионов сменяется их дрейфом, тогда $\tau_2 \sim N_0$, и выход ионов уменьшается с ростом плотности. С точки зрения производительности оптимальной является концентрация, при которой $k_2 N_0 \tau_2 \approx 1$. Тогда $n = n_0/2$, $\alpha = 1/2$, а $\eta = N_0/n_0$, и ионы атомов А и В присутствуют в продуктах разделения примерно в одинаковых количествах, $n \approx N$, в то время как в исходной смеси выполнялось соотношение $n_0 \ll N_0$. При $k_2 = 5 \cdot 10^{-10} - 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$, $\tau_2 = 10^{-5} \text{ сек}$, условию $k_2 N_0 \tau_2 \approx 1$ соответствует плотность атомарного пара $N_0 \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, что на несколько порядков больше, чем в бесстолкновительном пучке.

При удалении ионов с помощью плазмохимических реакций в газ следует вводить атомы или молекулы, вступающие в химическую реакцию с ионами с эффективным сечением, значительно превышающим газокинетическое (константа скорости реакции $k_3 \gg \langle \sigma V \rangle_{г.-г.}$). Тогда величина $k_2 N_0 \tau_2$ не зависит от плотности, но при заданной плотности существует оптимальная с точки зрения производительности относительная концентрация атомов и вводимых частиц $(N_0/N_{\text{пр}})_{\text{опт}} = \sqrt{k_3/k_2}$. В этом случае выход ионов нужного сорта максимален и составляет $n_0/(1 + \sqrt{k_2/k_3})$. Полная концентрация частиц ограничена при этом необходимостью сохранить селективность возбуждения, так как увеличение плотности увеличивает соударительную ширину линии, а изотопический сдвиг должен оставаться больше ширины линии. При необходимости получить высокое содержание выделяемого изотопа в продуктах реакции нужно выполнить условие $k_3 N_{\text{пр}} \gg k_2 N_0$. Производительность в этом случае уменьшается. По-видимому, плазмохимический способ удаления ионов, полученных при селективной двухступенчатой фотоионизации, является достаточно обещающим.

Изложенные выше рассуждения, проведенные с разных точек зрения как с учетом, так и без учета процессов, приводящих к потере селективности воздействия, указывают на возможность эффективного разделения изотопов методом селективной двухступенчатой фотоионизации как в атомном пучке, так и в газовой фазе и дают соответствующие расчетные формулы. Вместе с тем, эти рассуждения показывают, что энергетически наиболее слабым местом двухступенчатого метода является вторая ступень — фотоионизация возбужденного состояния атома, что обусловлено малым значением сечения ионизации возбужденного состояния атома.

Так, для урана по данным⁸ усредненное по интервалу длин волн 2100—3100 Å (вторая ступень) значение σ_2 составляет 10^{-17} см^2 , в то время как для резонансного поглощения (первая ступень) на волнах 6056,8 Å, 5915,4 Å, 5758,1 Å получены значения σ_1 , равные соответственно $5,9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $1,1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$, $1,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$. Автоионизационные уровни, обусловленные по данным предварительного анализа взаимодействием метастабильных конфигураций $f^3 dp^2$, $f^3 dsp$, $f^3 s^2 p$, $f^4 s^2$ нейтрального атома с конфигурацией иона $f^3 ds$, расположены на 500 см^{-1} выше границы ионизации атома. (Потенциал ионизации $6,11 \pm 0,02 \text{ эв}$ ³⁹.) Сечения автоионизационных переходов оказались в 10 раз большими. Лучшая теоретическая оценка дает значения $\sigma_2 = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Хотя значения $\sigma_2 = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и дают возможность серьезно рассматривать конкурентоспособность метода селективной двухступенчатой фотоионизации для обогащения урана изотопами ^{235}U ⁸, большое значение имеют поиски методов, позволяющих обойти это препятствие.

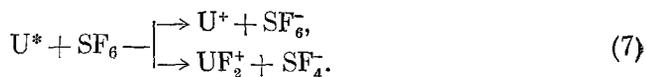
Прямым обобщением метода двухступенчатой фотоионизации является N -ступенчатая, в которой осуществляется последовательное резонансное возбуждение атома урана четырьмя лазерами с длиной волны около 0,6 мкм до уровня энергии, близкого к континууму. Ионизация

осуществляется затем ИК-лазером, фотоны которого относительно более дешевы по сравнению с УФ фотонами⁸. Таким ИК-лазером может быть CO₂-лазер ($\nu \approx 1000 \text{ см}^{-1}$), к. п. д. которого достигает 30%.

Большие надежды возлагаются в этом направлении на химионизацию селективно возбужденных атомов, идущую либо по схеме



где металл M — это цезий, барий, таллий, алюминий, либо по схеме



Для изучения и осуществления таких реакций планируется⁸ применение метода пересекающихся пучков. Особенно интересна интерметаллическая химионизация в реакции $Cs + U^*$ (возбуждение на волне 4352 \AA), так как вероятность реакции цезия с невозбужденным ураном относительно мала.

В силу того известного факта, что скорость многих эндотермических бимолекулярных реакций сильно возрастает при увеличении либо колебательной, либо электронной энергии системы, представляют интерес также обычные реакции, например, типа



Ожидается⁸, что реакции типа (8) предпочтительнее (6) и (7), так как для них меньше обратный изотопообмен, и их продукты легче выделяются.

Интересным может быть также применение ионизации селективно возбужденных атомов в сильном электростатическом поле, существенно деформирующем электронные термы атомов⁴⁰.

Суть дела здесь сводится к тому, что селективная ионизация атомов возможна при их селективном возбуждении в состоянии вблизи, но ниже границы ионизации и последующей ионизации высоковозбужденных атомов электрическим полем. Лазерное излучение позволяет легко и с достаточно высокой эффективностью заселить состояния атома с большим значением главного квантового числа n . Электрическое поле перестраивает электронные термы таким образом, что часть уровней дискретного спектра, примыкавших к границе ионизации, попадает в континуум, а остальные уровни становятся автоионизационными. Вероятность их автоионизационного распада быстро растет с увеличением главного квантового числа n . Так как для достижения эффективного заселения состояний с большим n требуется 3—4 лазера с перестраиваемой частотой и достаточной монохроматичностью, то практически этот метод близок к отмеченному выше методу N -ступенчатой фотоионизации. Существенное отличие состоит в использовании для ионизации не ИК лазерного излучения большой мощности, а электрического поля. По оценкам⁴⁰ для атома рубидия это поле не должно превышать 30 кв/см .

Экспериментально автоионизация высокорасположенных состояний атома в электрическом поле осуществлена на примере атомов натрия^{40б}. Двухступенчатое возбуждение выполнено с помощью двух лазеров на красителе (родамин 6Ж и РОРОР), возбуждаемых импульсным азотным лазером. Длины волн излучения лазеров составляют $5895,9 \text{ \AA}$ (первая ступень) и $4210\text{—}4140 \text{ \AA}$ (вторая ступень). В первой ступени лазерное излучение насыщало переход $3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$. Во второй ступени возбуждались высоколежащие S - и D -состояния Na с квантовым числом n , меняющимся от 13 до 18. Электрическое поле менялось в пределах 10—

20 кв/см. Обнаружено резкое возрастание фототока и установлен резонансный характер эффекта. Хотя моноизотопность натрия не позволила провести прямой опыт по разделению изотопов, этот эксперимент указывает на возможность серьезного расширения области применений метода селективной фотоионизации атомов.

По существу, изложенные в нескольких предыдущих абзацах методы предназначены для того, чтобы обойти основную трудность двухступенчатой фотоионизации — малое значение σ_2 и сделать процесс одноступенчатым. Однако к настоящему времени единственным экспериментально осуществленным ²² лазерным методом обогащения урана является селективная двухступенчатая фотоионизация. К началу 1975 г. получено не только разделение на индикаторном уровне, но и достигнуто обогащение весовых количеств урана. Получено 4-кратное обогащение природного урана изотопом ²³⁵U с производительностью 1 мг/час ⁴¹. (Напомним, что для АЭС мощностью в $3 \cdot 10^{10}$ вт ⁹ требуется расход ²³⁵U в 4 г/сек.) Этот эксперимент осуществлен с помощью двух лазеров, криптонового (Kr III, $\lambda = 3507 \text{ \AA}$) и ксенонового (Xe II, $\lambda = 4606 \text{ \AA}$), суммарная величина энергии квантов которых составляет 6,25 эв, что на $0,14 \pm 0,02$ эв превышает потенциал ионизации атома урана и что, следовательно, позволяет предполагать использование во второй ступени автоионизационного перехода.

Первый опубликованный эксперимент ²² выполнен с помощью перестраиваемого по частоте лазера на красителе родамин 6Ж непрерывного действия (первая ступень) и ртутной лампы непрерывного действия.

Лазерное и ультрафиолетовое излучение ориентированы под прямым углом друг к другу и к коллимированному пучку атомов урана. Схема опыта приведена на рис. 4. Успешное осуществление лазерного разделения изотопов урана было возможным в силу разработки уранового сплава, могущего служить источником уранового пара достаточного давления. Жидкий уран очень реактивен, при температурах, превышающих 2400 °К, практически отсутствуют технологические материалы, не разъедаемые ураном с большой скоростью. Вместе с тем оказалось, что уран-ренийевый сплав по стехиометрии URe₂ в контакте с вольфрамом вплоть до температур, превышающих 3100 °К, образует плотную защитную пленку, препятствующую разведанию вольфрама ураном. При этом давление пара урана оказывается близким к тому, который следует ожидать при этих температурах.

Эксперимент выполнен при температуре 2400 °К, разогрев — омический. Плотность потока атомов урана — $10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Результирующее сечение пучка после прохождения диафрагм $3 \times 7 \text{ мм}^2$, плотность частиц в объеме взаимодействия — $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. На тигель, тепловые экраны, диафрагмы поданы напряжения смещения, освобождающие пучок от заряженных частиц теплового происхождения до влета в пространство взаимодействия.

Длина волны лазерного облучения 5945,4 Å. Изотоп-сдвиг на этой волне равен 8 Гц. Допплеровская ширина линии поглощения — 1 Мгц. Ширина спектра излучения лазера меньше 50 Мгц. Лазер на родамине 6Ж

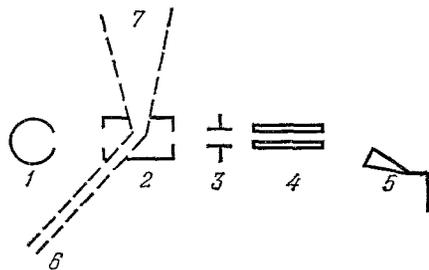


Рис. 4. Схема опыта по селективной двухступенчатой фотоионизации урана в атомарном пучке.

1 — печь, 2 — камера взаимодействия, 3 — ионная линза, 4 — квадрупольный масс-фильтр, 5 — ионный коллектор, 6 — луч лазера, 7 — ультрафиолетовое излучение.

накачивается аргоновым лазером непрерывного действия и имеет мощность 40 Вт, в его резонатор включен эталон Фабри — Перо, управляемый пьезоэлектрически. Часть (~1%) лазерной мощности отвлекается для контроля и стабилизации частоты излучения с помощью поглощающей ячейки на обогащенном иодиде урана, в которой горит СВЧ-разряд.

Фотоионизация возбуждаемого урана осуществлялась дуговой ртутной лампой мощностью 2500 Вт. Кварцевый фильтр отрезал излучение с длиной волны короче 2100 Å с тем, чтобы избежать ионизации возбужденного урана. Интенсивность УФ-излучения в диапазоне 2100—3100 Å составляла 8 Вт/см².

Ионный пучок, возникающий в результате селективной ионизации, слегка подфокусировывался ионной линзой на вход квадрупольного масс-фильтра, смонтированного в том же вакуумном объеме. Пропешие масс-фильтр ионы удалялись из пучка коллекторным конусом, имеющим напряжение смещения 3100 в.

Когда лазер на красителе настраивался на линию поглощения ²³⁸U в масс-спектре ионного тока обнаруживались только фотоионы с массой 238.

При настройке лазера на линию ²³⁵U обнаруживались только ионы с массой 235. При работе с ураном с природным содержанием изотопов ионный ток при настройке на ²³⁵U был в 1000 раз меньше, чем при настройке на ²³⁸U. Это объясняется как величиной природного соотношения ²³⁵U и ²³⁸U (0,071%), так и наличием восьми компонент сверхтонкой структуры в спектре ²³⁵U.

Дополнительной проверкой полученного разделения служил опыт, в котором масс-фильтр был настроен на массу 235, а лазер сканировался по спектру поглощения урана. В фототоке ионов массы 235 вырисовывались все восемь компонент сверхтонкой структуры поглощения ²³⁵U; их форма, расположение и интенсивности точно соответствовали хорошо известному оптическому спектру (рис. 5).

Все эти эксперименты показали принципиальную возможность лазерного разделения изотопов даже такого тяжелого элемента как уран,

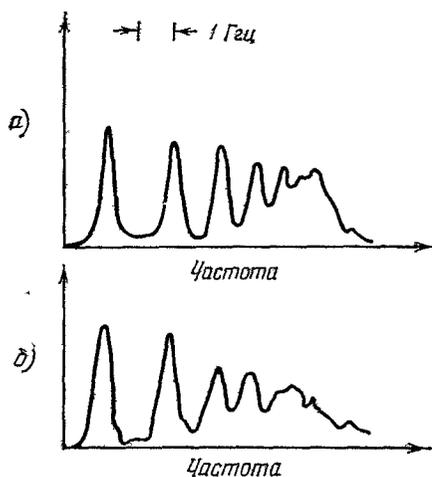


Рис. 5. Сверхтонкая структура спектра изотопа ²³⁵U в области 5915 Å. Спектр испускания в лампе с полым катодом (а) и спектр фотонов урана массы 235 при сканировании частоты генерации лазера на красителе (б).

дали ценную спектральную информацию и позволили сформулировать требования к лазерам, необходимым для создания промышленной установки по лазерному разделению изотопов урана методом селективной фотоионизации.

Прежде всего следует отметить, что число атомов урана, находящихся в основном состоянии, сильно зависит от температуры. При 2600 °К 44,5% всех атомов находятся в основном состоянии, 27% — на метастабильном уровне 620 см⁻¹. Чтобы воздействовать на все атомы, надо много лазеров, но, очевидно, для первой ступени необходимы два лазера, отстроенные один от другого на 620 см⁻¹. При температуре в 2800 °К применение двух лазеров почти удваивает выходные параметры системы разделения.

Грубые оценки⁸, основанные на экспериментально полученных данных, приводят к выводу, что для создания одного модуля лазерного

разделения изотопов урана с производительностью 2,5—10 т в год урана, обогащенного изотопом ^{235}U до 3,2%, требуются лазеры видимого диапазона мощностью 10—40 Вт (интенсивность 100—400 Вт/см²) и источники ионизирующего излучения мощностью 20—40 кВт (интенсивность 10^4 Вт/см²). Монохроматичность лазеров должна быть не хуже 100 МГц ($0,03$ см⁻¹), стабильность частоты — не хуже 1 ГГц ($0,3$ см⁻¹), расходимость — 10^{-4} рад. При суммарном к. п. д. лазеров в 0,1% общие энергозатраты одного модуля составляют 250—1000 кВт и очевидно, что необходимо резкое увеличение к. п. д. лазеров.

Приведенные выше данные относятся к лазерному разделению изотопов такого важного элемента, каким является уран. Ясно, однако, что изложенный здесь метод и его анализ носят общий характер и могут быть применены в любом случае, если только возможно сформировать атомный пучок

4. СЕЛЕКТИВНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Наиболее общим методом селективной диссоциации молекул является двухступенчатая селективная фотодиссоциация. Этот метод полностью аналогичен двухступенчатой фотоионизации атомов, и ему присущи как его достоинства, так и его недостатки. Несомненным достоинством является, в принципе, универсальность метода. Он заключается в том, что молекулы, резонансно поглощающие ИК лазерное излучение, одновременно подвергаются воздействию резонансного ИК-излучения и облучаются светом видимого или УФ-диапазона, энергия квантов которого достаточна для фотодиссоциации из возбужденного колебательного состояния основного электронного состояния и мала для фотодиссоциации из основного колебательного состояния. По идее, для фотодиссоциации самыми удобными источниками излучения должны быть лазеры соответствующей длины волны. Могут быть применены также широкополосные источники света с соответствующим образом срезанной фиолетовой границей спектра излучения. Эффективность в этом случае падает. В случае, если исключено термическое заселение выбранного колебательного уровня,

$$h\nu_{\text{кол}} \gg kT, \quad (9)$$

и если красная граница непрерывного спектра поглощения молекулы, соответствующего фотодиссоциации, достаточно крута,

$$h\nu_{\text{кол}} \gg \Delta E_{\text{дисс}}, \quad (10)$$

этот метод позволяет перенести высокую селективность колебательного возбуждения на гораздо более высокий уровень энергий возбуждения.

Недостатки метода, как и в случае фотоионизации атомов, связаны с различием в сечениях резонансного поглощения и диссоциации, что затрудняет полное использование фотонов резко различных длин волн. Кроме того, малость энергии ИК-кванта приводит к трудности в спектральной фильтрации диссоциирующего света с необходимой степенью контрастности.

Тем не менее, этот метод был успешно применен для разделения изотопов азота 24 и бора 25 при воздействии излучения CO_2 -лазера на молекулы NH_3 и BCl_3 соответственно. Интересно, что и в том и в другом случае для фотодиссоциации использовалось УФ-излучение со сплошным спектром, прошедшее через поглощающий фильтр из колебательно-невозбужденного газа NH_3 или BCl_3 соответственно.

В последнее время большой интерес вызывает селективная фотодиссоциация молекул, элементарный акт которой вызывает большое количество одинаковых ИК-квантов, резонансных колебательному переходу $0 \leftrightarrow 1$ молекулы. При этом селективность диссоциации наблюдается тогда, когда интенсивность лазерного облучения велика и энерговыход происходит быстро.

В основе этого метода лежит нетепловое воздействие мощного ИК-лазерного излучения на молекулярный газ, впервые обнаруженное в работе ². Стационарное облучение газа, колебательный спектр молекул которого совпадает с частотой лазерного излучения, приводило ² к отрыву колебательной температуры от поступательной и к диссоциации молекул. Существенную роль в этом процессе играли соударения, которые одновременно могли приводить, вообще говоря, к потере селективности возбуждения молекул. Однако несколько позднее была обнаружена ²⁶ так называемая мгновенная диссоциация молекул, возникающая при импульсном возбуждении резонансных газов за время, меньшее времени между газокинетическими соударениями, и носящая, следовательно, чисто радиационный характер. Бесстолкновительная (мгновенная) диссоциация характеризуется наличием порога по интенсивности (10^8 — 10^9 *вт/см²*), а также порогом по полной прошедшей энергии.

Эффект мгновенной диссоциации был использован для осуществления изотопически селективных реакций молекул газов BCl_3 с кислородом ²⁸ и SF_6 с водородом ²⁹.

Разделение изотопов бора выполнено экспериментально с помощью импульсного CO_2 -лазера (энергия в импульсе 0,5 *дж*, длительность импульса 100 *нсек*). Эксперимент проводился с природной смесью молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$. При добавлении в BCl_3 воздуха в спектре мгновенной люминесценции возникла интенсивная система полос свечения радикала BO . При настройке лазера на полосу поглощения колебания ν_3 молекулы $^{11}\text{BCl}_3$ ($938,7$ *см⁻¹*) или на полосу поглощения молекулы $^{10}\text{BCl}_3$ ($978,5$ *см⁻¹*) в спектре мгновенной люминесценции идентифицировалось в основном свечение радикала ^{11}BO или ^{10}BO соответственно. Опыт выполнен при давлении BCl_3 4 *тор* и воздуха — 20 *тор* в кювете небольших размеров.

Существенным достижением является разделение изотопов серы с большим коэффициентом обогащения, полученное при воздействии излучения импульсного CO_2 -лазера на молекулы SF_6 . Схема опыта полностью аналогична применявшейся в случае BCl_3 . Бесстолкновительная диссоциация молекулы SF_6 достигнута при интенсивности лазерного облучения в $(1-2) \cdot 10^9$ *вт/см²* при давлениях 0,1—0,5 *тор*. При малых давлениях коэффициент обогащения достигал 10^3 . При работе в течение 1 минуты (100 импульсов с энергией 2 *дж*) осуществлено макроскопическое разделение изотопов с выходом 10^{-4} *г* SF_6 с двадцатикратным обогащением по отношению $^{34}\text{SF}_6/^{32}\text{SF}_6$.

По-видимому, в этих экспериментах необратимость мгновенной диссоциации молекул SF_6 обусловлена неконтролируемыми реакциями осколков молекулы со стенками кюветы. Примесь водорода не приводила к существенным изменениям результатов.

Весовые количества обогащенного BCl_3 (несколько единиц на 10^{-3} *г*) были получены ^{41b} при инициировании химической реакции сильно перевозбужденного трихлорида бора с сероводородом. Характерно, что обогащение исчезало при увеличении длительности лазерного импульса от 300 *нсек* до 1 *мксек*.

Эффект бесстолкновительной диссоциации был применен также для разделения изотопов осмия при воздействии излучения CO_2 -лазера на молекулу Os_5O_4 ^{41b}. Хотя в результате 10^4 импульсов обогащение

оказалось равным 15%, т. е. относительно небольшим, этот эксперимент интересен тем, что в нем осуществлено разделение тяжелых молекул с малым изотоп-сдвигом.

Очевидно, что селективность реакций обусловлена бесстолкновительным характером набора энергии молекулой. Для того чтобы селективно достичь энергии диссоциации, индивидуальная молекула должна в поле интенсивного ИК-лазерного излучения за время, меньшее колебательного $V - V$ -обмена, поглотить 30—50 квантов излучения, накапливая поглощенную энергию по мере увеличения актов поглощения. Вместе с тем в силу ангармонизма колебаний, излучение, резонансное для первого колебательного уровня, для более высоких колебательных уровней является нерезонансным. Поэтому без учета $V - V$ -обмена процесс набора колебательной энергии в сильном резонансном поле излучения первого колебательного уровня должен, казалось бы, прекратиться. Таким образом, механизм мгновенной диссоциации является нетривиальным, и его понимание крайне существенно для развития этого многоступенчатого метода лазерного разделения изотопов.

Известно ⁴², что интенсивное поле излучения в силу динамического штарк-эффекта приводит к размытию, или, иначе говоря, к эффективному уширению уровней энергии. Это делает возможным нерезонансное поглощение в сильном поле, когда вызванное им штарковское уширение превосходит сдвиг из-за ангармонизма. Подобный механизм применительно к химической активности возбуждаемых лазером двухатомных молекул рассматривался в работе ⁴³. Однако для преодоления ангармонизма на всем пути набора энергии по высшим колебательным уровням энергии вплоть до диссоциационного предела для молекул типа BCl_3 , SF_6 , N_2F_4 и т. п. требуются интенсивности ИК поля, на несколько порядков превышающие зарегистрированные экспериментально и соответствующие случаю нерезонансного ИК пробоя. Таким образом, в полной мере этот механизм не может быть ответственным за мгновенную диссоциацию молекул.

С другой стороны, можно было бы принять во внимание процессы быстрой миграции энергии возбуждения в рамках индивидуальной молекулы, подобные тем, которые наблюдаются в длинных молекулах одномерных органических «сверхпроводников» ⁴⁴, в больших молекулах органических красителей ³² или в сложных комплексах координационных соединений ⁴⁵. Однако для относительно простых молекул рассматриваемого класса эти процессы мало вероятны. Кроме того, они не носят пороговый характер.

Привлечение многоквантовых процессов могло бы объяснить пороговый характер диссоциации ⁴⁶, но в рассматриваемом случае степень многоквантовости настолько велика (30—50), что при разумных значениях интенсивности облучения вероятность этих процессов становится малой.

Здесь целесообразно отметить, что при взаимодействии молекул газа с внешним электромагнитным полем, частота которого адиабатически меняется во времени, возможно селективное возбуждение заданного достаточно высокого колебательного уровня молекулы ⁴⁷. При выполнении условия адиабатичности, а также, если за время инвертирования полем населенностей двух соседних колебательных уровней изменение частоты поля окажется намного меньшим расстояния между двумя соседними вращательными подуровнями и расстройки из-за ангармонизма, и при длительности импульса поля, много меньшей времени релаксации, произойдут последовательные полные переходы молекулы с предыдущего уровня на соседний вышележащий уровень. К концу процесса практически все молекулы должны сосредоточиться на заданном уровне с номе-

ром N . Оценка авторов ⁴⁷ дает при дипольном моменте колебательного перехода в $0,3 D$ -ангармонизме и вращательной расстройке в $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ для $N = 10$ интенсивность $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ вт/см}^2$ при скорости изменения частоты $\sim 1,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} \text{сек}^{-1}$. За время импульса в $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ при этом компенсируется суммарный ангармонизм $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Такой механизм возбуждения имеет несомненный самостоятельный интерес, но для его реализации необходимо создание лазеров с быстрым изменением частоты в большом диапазоне.

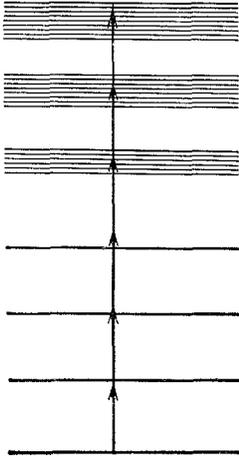


Рис. 6. Условная схема двухстадийного возбуждения высших колебательных уровней двухатомных молекул.

К настоящему времени наиболее полным является двухстадийный механизм бесстолкновительной (мгновенной) диссоциации молекул газа при резонансном воздействии мощного импульсного лазерного излучения ⁴⁸. При этом предполагается, что возбуждение нижних колебательных уровней происходит за счет разрешенных переходов, а расстройки, обусловленные наличием ангармонизма колебаний, компенсируются уширением уровней в сильном лазерном поле (первая стадия). Дальнейшее возбуждение молекул, вплоть до диссоциационного предела, происходит за счет запрещенных, вообще говоря, переходов в квазинепрерывной последовательности уровней (вторая стадия). Схематически эта ситуация представлена на рис. 6.

Дело в том, что для многоатомных молекул выход излучения из резонанса при возбуждении высших колебательных уровней может быть скомпенсирован большой сложностью уровней энергии. В молекулах типа BCl_3 , SF_6 и т. п. общее число колебательных уровней, в том числе комбинационных, соответствующих возбуждению s колебательных квантов при l колебательных модах, задается биномиальным коэффициентом C_{s+l+1}^s и достаточно велико при высокой степени возбуждения. Учет вращательной структуры приводит к тому, что на уровне возбуждения, соответствующем $(3-4) h\nu$, среднее расстояние между уровнями становится соизмеримым с однородной шириной вращательного уровня, и уровни сливаются в единый квазинепрерывный фон. При этом оказывается возможным последовательное радиационное возбуждение этих уровней с шагом, равным энергии возбуждающего лазерного кванта $h\nu$, которому резонансен переход из основного в первое возбужденное колебательное состояние. В силу ангармонизма молекул последующие 2—3 уровня выпадают из резонанса, но их прохождение возможно при достаточно интенсивном лазерном излучении, приводящем к «уширению» уровней полем.

На первой стадии этого процесса при возбуждении колебательного уровня, энергия которого равна энергии n квантов лазерного излучения, эффективность возбуждения пропорциональна I^n , эффект носит пороговый характер, а величина пороговой интенсивности возбуждения первых двух-трех колебательных уровней примерно равна

$$I \approx \frac{c}{4\pi} \left(\frac{h\Delta\omega}{d} \right)^2, \quad (11)$$

где $\Delta\omega$ — расстройка, обусловленная ангармонизмом, d — дипольный момент колебательного перехода. Для конкретного случая молекулы BCl_3 , обладающей $d \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{ CGSE}$ ⁴⁹ и $\Delta\omega \approx 3 \text{ см}^{-1}$, значение поро-

говой интенсивности составляет 10^8 вт/см^2 , что соответствует известным экспериментальным данным ^{26, 28, 50}.

На второй стадии процесса в квазинепрерывной последовательности уровней расстройки малы и возбуждение все более и более высоких уровней происходит аналогично тому, как это имеет место при когерентных эффектах типа фотонного эхо ⁴⁹. Основное отличие состоит в быстром по сравнению со скоростью релаксации уходе молекул наверх под действием излучения. При этом становится существенным порог по интегралу от огибающей импульса, а не порог по интенсивности,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(t) dt \approx \frac{\hbar}{d_{\text{запр}}}, \quad (12)$$

где $\varepsilon(t)$ — огибающая поля импульса лазерного излучения, а $d_{\text{запр}}$ — дипольный момент, вообще говоря, запрещенных переходов между комбинационными уровнями в их квазинепрерывной последовательности. При заданной условием (11) интенсивности это накладывает ограничение на минимальную длительность возбуждающего импульса. При $I = 10^8 \text{ вт/см}^2$ и $d_{\text{запр}} = 10^{-2} d$ минимальная длительность импульса составляет $10^{-8}—10^{-9} \text{ сек}$, что также хорошо соответствует экспериментальным данным по временам свечения продиссоциированных молекул.

Рассмотренный радиационный механизм диссоциации имеет ряд характерных особенностей. Во-первых, при возбуждении высших колебательных уровней теряется специфика молекулярной связи, все уровни «одинаковы» и составляют один квазинепрерывный фон. Молекула сильно перевозбуждается и ведет себя аналогично атомному ядру в известной «капельной» теории ⁵¹. Во-вторых, узким местом здесь являются нижние колебательные уровни, где наиболее велико расстояние между вращательными подуровнями, в силу чего имеется избирательность к молекулам различного изотопного состава. В-третьих, диссоциация может быть регулируема изменением не только мощности, но и длительности импульса возбуждающего излучения. Диссоциация может осуществляться при малых давлениях, при которых уширение уровней, необходимое для эффективного осуществления второй стадии, обеспечивается не столкновениями, а сильным полем, присутствующим в соответствии с необходимостью прохождения первой стадии. Очевидно, при малых давлениях селективность диссоциации наиболее велика. При больших давлениях существенную роль могут играть радиационно-столкновительные каскадные процессы возбуждения высших колебательных уровней. Их анализ требует специального рассмотрения.

Наличие квазинепрерывной последовательности уровней многоатомных молекул при высокой степени возбуждения приводит к выводу ²⁷ о возможности существования эффекта «мгновенного» образования ионов при воздействии интенсивного ИК лазерного излучения на молекулы. Очевидно, что этот эффект может быть использован для разделения изотопов.

Выше границы диссоциации лежит область электронно-колебательно-вращательных уровней, для которых характерна высокая плотность состояний. Число электронных термов для многоатомных молекул типа BCl_3 , SF_6 и т. п. превышает 100. Эти термы делятся на связывающие и разлетные. Для связывающих термов весьма вероятна структура, при которой более высокая потенциальная яма заходит внутрь более низкой, как это имеет место в ряде двухатомных молекул ³⁸. При этом образуется квазинепрерывная последовательность колебательно-вращательных уровней вплоть до границы ионизации. Тогда при учете только

Связывающих термов становится возможным радиационное возбуждение при резонансных переходах в квазинепрерывной последовательности уровней, аналогично тому, как это происходит в последовательности уровней основного электронного состояния. Таким образом, излучение, соответствующее колебательным квантам молекулы, заселяет колебательные уровни возбужденных электронных состояний. В результате осуществляется «мгновенная» ионизация.

Попадание молекулы на разлетные термы (время жизни $\approx 10^{-15}$ сек) означает ее распад и выход из канала радиационного возбуждения. Это, а также неадиабатические процессы на связывающих термах дают необычные продукты, характерные для «мгновенной» диссоциации, что может быть объяснено сильным перевозбуждением молекулы по сравнению с возбуждением ее в пределах основного электронного состояния (аналог — капельная модель ядра). Фрагменты, полученные при диссоциации сильно перевозбужденной молекулы, легко ионизируются, в результате чего оба канала приводят к эффекту «мгновенного» бесстолкновительного образования ионов.

Так как рассматриваемый процесс начинается с резонансного возбуждения первого колебательного уровня, то селективность возбуждения сохраняется вплоть до ионизации. Это, очевидно, может быть использовано для разделения изотопов электрическим полем.

Процесс «мгновенного» образования ионов, как и его аналог — «мгновенная» диссоциация, обладает как порогом по интенсивности, так и порогом по величине интеграла от огибающей импульса. После превышения порогов населенности в среднем распределены приблизительно равномерно по всем уровням энергии, кратным $h\nu$. В возможном случае разрыва квазинепрерывной последовательности уровней прохождение соответствующего интервала энергий может привести к существованию пороговой интенсивности, характерной для многофотонных процессов.

Экспериментально эффект образования ионов в поле интенсивного ИК-лазерного излучения был обнаружен⁵² в газе BCl_3 при условиях, исключающих газокинетические столкновения. Применен импульсный CO_2 -лазер ($\lambda = 10,6$ мкм, длительность импульсов 1 мксек, энергия — до 1,5 Дж). Наблюдавшееся явление носит резко выраженный

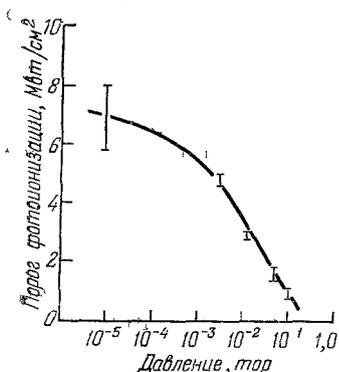


Рис. 7. Зависимость порога фотоионизации от давления (BCl_3).

пороговый характер в зависимости от интенсивности лазерного облучения. На рис. 7 показана зависимость пороговой интенсивности от давления. Эффективность образования ионов оказалась значительной. На рис. 8 показана зависимость полной относительной концентрации заряженных частиц в облучаемом объеме газа от интенсивности облучения. По предварительным данным образование ионов происходит изотопически селективно.

При давлениях, меньших 10^{-3} тор, возникновение проводимости в газах происходит при условиях, когда действие столкновений исключено как во время импульса, так и в процессе распространения полученных зарядов, что свидетельствует о чисто радиационном механизме образования зарядов. Большая относительная концентрация ионов указывает на высокую эффективность процесса бесстолкновительной резонансной инфракрасной фотоионизации многоатомных молекул. Этот

процесс имеет низкие пороги ($\approx 10 \text{ Мвт/см}^2$) и эффективно идет при интенсивностях ($\sim 50 \text{ Мвт/см}^2$), существенно меньших, чем в случае многофотонной фотоионизации.

Несомненно, эксперимент ⁵² имеет большое значение в решении задач лазерного разделения изотопов. Особо привлекательной является возможность электрического выделения продуктов разделения, а не их химические связывания.

Методы селективного многоступенчатого воздействия, использующие колебательные спектры молекул, достаточно перспективны и интересны. Они могут быть применены при селективном воздействии не только на одно из основных колебаний молекулы, но и на составные колебания или на обертоны ^{26, 41в}. Их отрицательной стороной являются существенно импульсный характер воздействия и низкая квантовая эффективность. В соответствии с имеющимися представлениями трудно ожидать, что эти методы могут быть применены для лазерного разделения изотопов с высокой селективностью при использовании молекул, для которых изотоп-сдвиг меньше или равен расстройке, обусловленной ангармонизмом.

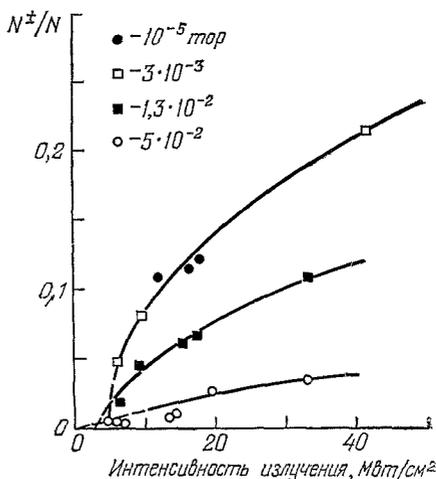


Рис. 8. Относительная концентрация заряженных частиц при фотоионизации трихлорида бора в зависимости от интенсивности 10,6-мкм излучения при различных давлениях газа.

§ 5. ОДНОСТУПЕНЧАТЫЕ СЕЛЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Привлекательность одноступенчатых селективных процессов для лазерного разделения изотопов очевидна. В гл. 3 при обсуждении трудностей двухступенчатой селективной фотоионизации кратко упоминалась возможность нерадиационной ионизации атомов урана и возможность использования химического связывания возбужденных атомов. В принципе эти возможности носят достаточно общий характер, но к настоящему времени нет сведений об их реализации. Одноступенчатыми являются также методы, основанные на световом давлении, рассеянии возбужденных частиц, их отклонении в электрических и магнитных полях.

Рассмотрим сначала применение методов лазерной химии в одноступенчатых процессах лазерного разделения изотопов. Здесь нет общего подхода, как правило, надо искать конкретные реакции, лазерный катализ которых идет достаточно эффективно. Тем не менее имеющиеся к настоящему времени публикации ^{19, 20} дают основания для продолжения поисков в этом направлении.

Авторы работы ¹⁹ применили химический лазер непрерывного действия (HF-лазер) для разделения изотопов в газовой фазе с помощью селективной химической реакции, первым этапом которой служило селективное колебательно возбуждение реагирующей молекулы. Разделению подвергались атомы водорода и дейтерия при воздействии лазерного света на волне 2,7 мкм на смесь метанола CH_3OH и дейтеро-метанола CD_3OD , находящуюся в кювете при давлении $\sim 100 \text{ тор}$ и температуре $\sim 300 \text{ }^\circ\text{K}$. Колебательно-возбужденный метанол реагировал с парами Br_2 и выходил из газовой фазы, которая тем самым обогащалась дейтеро-

металом. В результате лазерного облучения в течение 60 сек (мощность 90 Вт) содержание CD_3OD изменилось от 50% до 95%. При освещении источником непрерывного спектра фотобромирование было неселективным. Так как энергия кванта излучения HF-лазера превышает энергию активации реакции бромирования, возбуждение первого колебательного уровня связи O — H-метанола сильно ускоряет реакцию.

Кинетика этой системы очень сложна и не поддается сколько-нибудь ясной интерпретации. Казалось бы, большое количество соударений, которые должна претерпеть колебательно-возбужденная молекула для того, чтобы вступить в реакцию, должно препятствовать высокой селективности реакции. Возможно, что полученные результаты объясняются существенным различием в химических свойствах и колебательных частотах молекул CH_3OH и CD_3OD .

Работа¹⁹ интересна прежде всего тем, что она является первой успешной попыткой лазерного разделения изотопов. Интересной является также цель исследования — лазерное разделение изотопов водорода, важное для энергетических реакторов (лазерное получение тяжелой воды).

Здесь, однако, более перспективным является метод селективной фотопреддиссоциации²⁰, впервые примененный для разделения изотопов водорода. Этот метод имеет более общую значимость.

В тех случаях, когда при электронном возбуждении молекула попадает на связывающий терм, пересекающийся с разлетным, происходит неадиабатический процесс ее перехода с одного терма на другой, ведущий к так называемой преддиссоциации⁵³. Вероятность преддиссоциации может составлять 10^{-7} — 10^{-10} сек и, тем самым, превышать скорость релаксации или передачи энергии возбуждения другой молекуле. Линии поглощения, соответствующие слабой преддиссоциации, достаточно узки⁵³ и позволяют проводить этот процесс изотопически селективно. Как правило, в многоатомных молекулах для того, чтобы реакция шла по пути молекулярной, а не радикальной преддиссоциации, необходимо возбуждать возможно более низкий колебательный уровень возбужденного электронного состояния.

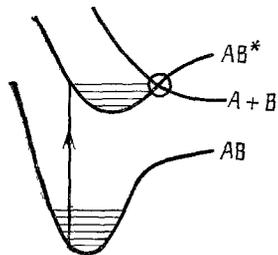


Рис. 9. Схема метода селективной фотопреддиссоциации.

Преимуществом селективной фотопреддиссоциации является ее высокий квантовый выход, достигающий единицы, недостатком — необходимость добавлять те или иные химические вещества как для ингибирования нежелательных реакций, так и для химического связывания продуктов

разделения. Область применимости метода ограничена наличием молекул с требуемым спектром. Рис. 9 иллюстрирует суть метода.

Первая успешная реализация метода²⁰ селективной преддиссоциации относится к выделению дейтерия из смеси H_2CO — D_2CO , взятых в отношении 1 : 1 при давлении 3 тор и подвергнутых облучению 25-ю импульсами на волне 3472 Å (вторая гармоника рубинового лазера). Длительность каждого импульса — 15 нсек, пиковая мощность — 8 Мвт. Спектральная ширина облучающего света — 3 см^{-1} , что объясняет относительно невысокое обогащение. Отношение концентрации дейтерия и водорода в продуктах диссоциации составило 6 : 1.

Целесообразно отметить еще одну положительную сторону метода преддиссоциации. Этот метод в принципе обеспечен лазерами. Наиболее подходящими являются перестраиваемые частотно стабилизированные лазеры на красителях на основной или удвоенной частоте в режиме большой частоты повторений.

Метод, экспериментально проверенный на выделении изотопов дейтерия, успешно развивается применительно к формальдегиду H_2CO для разделения изотопов углерода, для разделения изотопов брома (молекула Br_2), хлора (Cl_2). Каждая из этих молекул требует тщательного подбора соответствующего химического акцептора. Несмотря на это, по-видимому, можно считать метод селективной фотопродиссоциации перспективным для обеспечения большого массового выхода в тех случаях, когда, как это уже подчеркивалось, существуют соответствующие спектры. При этом метод представляется перспективным как для получения изотопов предельной частоты, так и для обогащения очень редких изотопов. К сожалению, существует только весьма ограниченное число молекул, которые диссоциировали бы, с одной стороны, достаточно медленно с тем, чтобы обладать узкой линией в спектре поглощения, и, с другой стороны, — достаточно быстро с тем, чтобы исключить передачу энергии возбуждения при соударениях с невозбужденными молекулами.

При одноступенчатом лазерном воздействии на химические процессы, как правило, очень трудно создать условия, исключаящие тепловое действие излучения. Метод селективной фотопродиссоциации является удачным и перспективным исключением.

В лазерной фотохимии надо искать реакции, идущие быстрее, чем процессы $V - V$ -релаксации, процессы резонансной передачи энергии при столкновениях с невозбужденными молекулами нежелательного изотопического состава и т. п. Прямым путем является здесь использование реакций в пересекающихся молекулярных пучках, в которых исключены все соударения, кроме соударений с молекулами желаемого реагента. Так, известен ⁵⁴ пример реакции $K + HCl \rightarrow KCl + H$, в которой возбуждение первого колебательного уровня молекулы HCl излучением HCl -лазера в 50 раз увеличило сечение реакции, идущей в пересекающихся пучках.

Недостатки пучковых методов по сравнению с применением газовой кюветы очевидны. Поэтому большой интерес представляет диссоциация тетрофторгидразина $N_2F_4 \rightarrow 2NF_2$, идущая в 5—10 раз быстрее по сравнению с равновесной тепловой диссоциацией при накачке колебательного спектра этой молекулы излучением CO_2 -лазера ⁵⁵. Так как энергия одного поглощенного фотона излучения CO_2 -лазера эквивалентна энерговкладу 2,8 ккал/моль, а энергия активации реакции составляет 15 ккал/моль, то, вероятно, процесс индуцированной лазерным излучением диссоциации включает в себя какой-то механизм набора колебательной энергии. Вопрос об изотопической селективности этой реакции остается открытым.

В общем следует отметить, что возможность применения лазерной фотохимии молекул при одноступенчатом воздействии для лазерного разделения изотопов к настоящему времени остается весьма неясной. Очевидно, вместе с тем, что поиски в этом направлении следует продолжать.

Из физических методов одноступенчатого лазерного разделения изотопов большой интерес представляет селективное гетерогенное разделение колебательно-возбужденных молекул ¹⁷ путем использования избирательно протекающих процессов адсорбции. Основное достоинство этого метода заключается в том, что критическая энергия адсорбции мала по сравнению с энергией активации гомогенных химических реакций. Это приводит к его высокой чувствительности к малым изменениям энергии возбуждения молекул, и, тем самым, к высокой селективности выделения возбужденных молекул. Кроме того, отличительной чертой этого метода является возможность работать в большом диапазоне давлений газа и отсутствие необходимости последующей химической очистки.

То обстоятельство, что при гетерогенном разделении достаточным является возбуждение только одного первого колебательного уровня молекулы, приводит к существенному облегчению условий возбуждения. Во-первых, снимается вопрос о необходимости преодоления ангармонизма молекулы, во-вторых, становится возможным проведение разделения не только в условиях, исключающих газокинетические соударения, в-третьих, появляется возможность работать в непрерывном режиме.

В силу соударений относительные населенности колебательных уровней молекул разного изотопического состава при малом изотоп-сдвиге практически одинаковы. Но сильное влияние даже малого различия в значениях колебательной энергии на скорость процессов адсорбции приводит к селективности гетерогенного разделения. Очевидно, что, в отличие от бесстолкновительного случая, в этой схеме разделения коэффициент разделения уменьшается, а производительность возрастает. Вместе с тем, гетерогенное отделение возбужденных молекул от невозбужденных возможно с большим коэффициентом разделения и при больших давлениях, когда роль процессов резонансного V — V-обмена ослаблена добавкой термализующего одноатомного газа (галлия).

Метод основан на том, что скорость адсорбции молекул термодинамически равновесного газа на охлаждаемой стенке (криогенная откачка) определяется коэффициентом прилипания

$$c = 1 - e^{-E_c/E}, \quad (13)$$

где E_c — критическая энергия адсорбции, зависящая от температуры поверхности, а E — энергия поступательного движения молекул газа⁵⁶. Данные⁵⁷, полученные для ряда многоатомных молекул при различных температурах газа, свидетельствуют о том, что изменение величины c при изменении температуры газа может быть объяснено, если под E понимать полную энергию молекулы с учетом ее колебательной и вращательной энергий. Вопрос о зависимости коэффициента прилипания c от степеней колебательного возбуждения молекул в неравновесных условиях, когда колебательная температура отличается от поступательной, требует специального рассмотрения.

Авторы работы¹⁷ предположили, что и в неравновесном случае коэффициент прилипания c определяется формулой, подобной (13), в которой величина E_c остается неизменной, а E включает в себя энергию колебательного возбуждения E_v . В дальнейшем анализе была использована формула для коэффициента прилипания колебательно-возбужденных молекул в виде

$$c^* = 1 - e^{-E_c/(E_v + E_T)}, \quad (14)$$

где E_T — энергия поступательного движения молекулы.

Недавно выполненные эксперименты⁵⁸ свидетельствуют о допустимости сделанного предположения по крайней мере для молекул BCl_3 при температуре стенки 160 °К. Разделение осуществлено в условиях, соответствующих случаю сильного V — V-обмена между молекулами $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$. В этом случае отношение концентраций возбужденных молекул разного состава равно отношению их парциальных давлений в исходной смеси. Тогда гетерогенное разделение обусловлено различием в значениях колебательной энергии возбужденных молекул различного изотопического состава. При этом, в соответствии с (14), газовая смесь обогащается молекулами, колебательный уровень которых расположен выше, т. е. более легкими молекулами. Ясно, что параметры процесса разделения определяются при этом величиной изотоп-сдвига.

В эксперименте газообразный BCl_3 с природным содержанием изотопов протекал через трубку из нержавеющей стали, охлажденную до 160°K . Трубка просвечивалась непрерывным излучением CO_2 -лазера мощностью 30 вт . На выходе трубки длиной 30 см получено обогащение трихлорида бора по $^{10}\text{BCl}_3$ с коэффициентом обогащения $\eta = 1,57 \pm 0,2$. Накопленное за 2 часа количество обогащенного BCl_3 составляет $2,2 \text{ мг}$.

В контрольных экспериментах, проведенных без излучения, изменение изотопного состава газа не обнаружено, что находится в соответствии с экспериментальными данными⁵⁹, согласно которым коэффициент разделения изотопов бора при равновесном испарении BCl_3 и $T = 160^\circ\text{K}$ составляет $1,0035$.

Теоретический анализ работы этой лазерной хроматографической колонки выполнен путем решения стационарного уравнения переноса в стандартных граничных условиях⁶⁰ и с учетом соотношения (14). В условиях потока Пуазейля концентрации молекул с различными значениями колебательной энергии при насыщении полем лазерного излучения по мере проточка экспоненциально уменьшаются с существенно различными показателями затухания. Оценка коэффициента разделения для условий эксперимента дала значение $\eta = 1,65 \div 1,45$, что хорошо согласуется с полученным на опыте.

Величина η может быть значительно повышена добавкой термализующего газа, например, гелия. Хотя выделение гелия из обогащенной смеси, по-видимому, несложно, следует иметь в виду, что сильное разбавление гелием требует значительного увеличения лазерной мощности, необходимой для насыщения резонансного перехода.

Изложенные выше результаты представляют большой интерес. Они показывают возможность осуществления одноступенчатого лазерного разделения изотопов в газовых потоках в непрерывном режиме. В этом плане весьма интересны различные реализации гетерогенных процессов, таких, как хемосорбция, растворимость газов в жидкостях, диффузия в пористых адсорбентах, релаксация газов на аэрозолях⁶¹ и т. п. Возможно, что гетерогенные селективные процессы удастся применить к селективно возбужденным атомам. С физической точки зрения большой интерес представляют исследования взаимодействия возбужденных частиц с поверхностями.

К числу одноступенчатых методов лазерного разделения изотопов может быть, в принципе, отнесен метод светового давления^{12, 13, 62, 63}, элементарный акт которого сводится к приобретению атомом (или молекулой) при поглощении света импульса $h\nu/c$ в направлении распространения света. При спонтанном испускании света направление импульса отдачи произвольно, и поэтому в поле лазерного излучения в результате многократных актов поглощения и испускания фотонов резонансные атомы приобретают результирующее направленное движение. К сожалению, импульс фотона мал, и для отклонения нужных атомов из атомного пучка, подвергаемого лазерному воздействию, даже на небольшой угол требуется поглощение большого числа фотонов, что делает этот метод, по существу, многоступенчатым и энергетически мало эффективным. Использование стимулированного излучения возбужденных атомов, пролетающих систему зеркал, между которыми распространяется лазерный импульс со «свирируемой» частотой излучения⁶², хотя и позволяет, видимо, несколько улучшить эффективность разделения, приводит к сильному усложнению системы. Свирирование частоты излучения в этом методе должно быть очень точным с тем, чтобы исключить эффект Доплера для фотонов прямого и обратного направления распространения, практически одновременно воздействующих на атом (молекулу).

Возможно, что в плане практического применения селективного светового давления для лазерного разделения изотопов наиболее удобными окажутся оптические насосы ⁶⁴, в которых может быть использовано различие в скоростях диффузии атомов по лазерному лучу по и против направления распространения света.

Экспериментально метод светового давления был применен для разделения изотопов бария ¹³. Для отклонения желаемых атомов из атомного пучка использовано поглощение излучения перестраиваемого лазера на красителе высокой монохроматичности. Выбран резонансный переход $6s^2\ ^1S_0 \leftrightarrow 6s6p\ ^1P_1$ (длина волны 5535 Å). Время жизни возбужденного состояния, равное $8,4 \cdot 10^{-9}$ сек, определяет скорость рассеивания лазерного света пучком при насыщении перехода. Разделение изотопов наблюдалось визуально и масс-спектроскопически. При настройке на желаемый резонансный пик было видно отклонение пучка в сторону распространения лазерного излучения. При этом отклоненная часть пучка попадала в соответствующим образом расположенную щель масс-спектрометра. Величина изотопного пика желаемого изотопа при этом вдвое превышала величину всех остальных пиков.

Как уже говорилось, ввиду малости импульса фотона метод светового давления недостаточно эффективен для выделения селективно возбужденных частиц из молекулярного (атомарного) пучка. В этой связи большой интерес представляет возможность селекции колебательно-возбужденных молекул в сильном неоднородном электростатическом поле ¹⁶.

Известно, что сортировка молекул по энергетическим состояниям инверсионного спектра в неоднородном электрическом поле была использована при создании первого мазера на пучке молекул аммиака ⁶⁵. Механизмом разделения в этом случае является, по существу, квадратичный штарк-эффект ⁴². Для колебательных спектров молекул квадратичный штарк-эффект не обеспечивает достаточной степени разделения при разумных значениях напряженности электрического поля.

Вместе с тем, симметричные молекулы, например, типа XU_4 симметрии T_d , не обладающие дипольным моментом в основном колебательном состоянии, при возбуждении вырожденных колебаний приобретают постоянный дипольный момент, совпадающий по порядку величины с дипольным моментом колебательного перехода второй гармоники. При этом колебательно-возбужденные молекулы будут отклоняться неоднородным электрическим полем в рамках линейного штарк-эффекта.

Возникновение постоянного дипольного момента колебательно-возбужденных молекул обусловлено механическим и электрооптическим ангармонизмом молекулы. Эффективный постоянный дипольный момент оказывается равным ¹⁶

$$d = \frac{1}{2} (\mu_{02} + a\mu_{01}), \quad (15)$$

где a — безразмерная постоянная кубического ангармонизма, μ_{01} и μ_{02} — матричные элементы колебательных переходов $0 \rightarrow 1$ и $0 \rightarrow 2$ соответственно. По порядку величины $a \approx \sqrt{\Delta\omega/\omega}$, где $\Delta\omega$ — смещение частоты, обусловленное механическим ангармонизмом. Для молекул типа XU_4 переход $0 \rightarrow 2$ разрешен достаточно хорошо и можно считать, что $\mu_{02} \approx 0,1\mu_{01}$. Отсюда следует, что для молекул этого класса значение d может достигать десятых долей Дебая.

В соответствии с этими оценками, реальность которых подтверждается новыми экспериментами ⁶⁶, выполненными для молекул CF_4 , CCl_4 , SiF_4 , $SiCCl_4$, $GeCl_4$, TiF_4 , $TiCl_4$, VF_4 , при разумных значениях градиента элект-

рического поля ($\nabla E \approx 10^4$ CGSE)⁶⁷ протяженностью в $10 \div 20$ см угол отклонения может достигать 10° .

Метод отклонения колебательно-возбужденных молекул в неоднородном электрическом поле имеет достаточно общий характер. Он не связан с многократным поглощением фотонов лазерного излучения молекулами, и его квантовая эффективность достаточно высока. Вместе с тем очевидно, что массовая производительность этого метода ограничена необходимостью применения хорошо сколламированного, по существу, бесстолкновительного молекулярного пучка.

Одноступенчатые процессы лазерного разделения изотопов, т. е. процессы, в которых осуществимость одного элементарного акта селективного выделения требуемого изотопа определяется поглощением одного лазерного кванта, энергетически наиболее выгодны. Их реализация требует поиска взаимодействий с малыми критическими энергиями. Наиболее перспективным из таких процессов следует, по-видимому, считать селективные гетерогенные процессы и селективную фотопредиссоциацию, имеющие наиболее общую применимость и наибольшую производительность.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени нет никаких сомнений в том, что уникальное свойство лазерного излучения воздействовать только на желаемые изотопы в их природной смеси, а не на всю смесь в целом, как это характерно для всех остальных методов разделения изотопов, представляет громадное преимущество лазерных методов разделения изотопов. Разработка этих методов находится в самой начальной стадии. Получены первые обнадеживающие результаты. Особенно большим успехом является разделение изотопов такого важного в энергетическом отношении элемента как уран. Лазерное разделение изотопов, возникновение которого обусловлено достижениями квантовой электроники, становится одной из важнейших областей применения лазеров, по своему значению сравнимой с лазерным управлением термоядерным синтезом.

В принципе, лазерное разделение изотопов возможно для всех элементов таблицы Д. И. Менделеева.

Ранее были рассмотрены некоторые из методов лазерного разделения изотопов, имеющие наиболее общую применимость. Следует ожидать предложения и развития новых методов, эффективных применительно к какому-то определенному элементу.

Исследования по лазерному разделению изотопов, важные сами по себе, имеют большое значение и в плане научном, давая важную информацию по физической и химической кинетике существенно неравновесных систем, по специфике широкого спектра механизмов взаимодействия возбужденных атомов и молекул. Лазерное разделение изотопов стимулирует развитие собственно квантовой электроники, выдвигая достаточно жесткие требования к лазерным системам. Из этих требований основным является требование высокого к. п. д., перестройки, монохроматичности, стабильности, высокой средней мощности.

Преимущества лазерного разделения изотопов настолько велики, его принципиальная возможность обоснована теоретически и экспериментально настолько надежно, что в относительно недалеком будущем лазерные методы изотопного обогащения, несомненно, будут играть важнейшую роль в развитии физики, химии, энергетики.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Mrozowski, *Zs. Phys.* 78, 826 (1932).
K. Zuber, *Nature* 136, 796 (1935); *Helv. Phys. Acta.* 9, 285 (1936).
2. Н. В. Карлов, Ю. П. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, *Письма ЖЭТФ* 11, 220 (1970).
3. Н. Г. Басов, Е. А. Маркин, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов, А. Н. Скачков, *ДАН СССР* 198, 1043 (1971); *Письма ЖЭТФ* 14, 214 (1971).
Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, *ibid.*, стр. 214.
4. В. Л. Тальрозе, П. П. Барашов, *Ж.ВХО им. Д. И. Менделеева* 18 (4), 15 (1973).
5. V. S. Letokhov, *Science* 180, 451 (1973).
6. A. N. Ogaevskii, in: *Trends in Physics*, Geneva, European Physical Society, 1973, p. 95.
7. N. V. Karlov, *Appl. Optics* 13, 301 (1974).
8. Отчет Лоуренсовской Ливерморской лаборатории ERDA UCRL 50021-74 (1974).
9. Директивы XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1971—1975 гг. Доклад председателя Совета Министров СССР А. Н. Косыгина, в кн. *Материалы XXIV съезда КПСС*, М., Политиздат, 1971, стр. 147.
10. А. Р. Стриганов, Ю. П. Донцов, *УФН* 55, 315 (1955).
А. Р. Стриганов, *УФН* 58, 365 (1956).
11. А. А. Сазыкин, *Физ. энциклопедия*, т. 4, М., «Сов. Энциклопедия», 1965, стр. 317.
12. A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* 25, 1321 (1970).
13. A. Bernhardt, D. Duerge, T. Simpson, L. Wood, in: *8th Intern. Quantum Electronics Conference, Post-dead Line Paper Q12*, San Francisco, June 1974; *Laser Focus* 10 (9), 18 (1975).
14. В. М. Новиков, Препринт ИАЭ-2107, Москва, 1971.
15. А. П. Казанцев, *ЖЭТФ* 66, 1599 (1974).
А. П. Казанцев, Г. И. Сурдатович, *Письма ЖЭТФ* 21, 346 (1975).
16. С. С. Алимпов, Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, Б. Г. Сартаков, *ibid.*, стр. 257.
17. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, *ibid.*, стр. 640.
18. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, *Кинетика и механизм газофазных реакций*, М., «Наука», 1974.
19. S. W. Mauger, M. A. Kнок, R. W. Gross, D. J. Spenser, *Appl. Phys. Lett.* 17, 516 (1970).
20. E. S. Young, C. Bradley Moore, *ibid.* 21, 109 (1972).
21. Р. В. Амбарцумян, В. П. Калинин, В. С. Летохов, *Письма ЖЭТФ* 13, 305 (1971).
22. S. A. Tuccio, J. W. Dubrin, O. G. Peterson, B. V. Snavely, in: *8th Intern. Quantum Electronics Conference, Post-dead Line Paper Q14*, San Francisco, June 1974, p. 96.
23. Н. В. Карлов, Ю. Б. Конев, А. М. Прохоров, *Письма ЖЭТФ* 14, 178 (1971).
R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, *Appl. Optics* 11, 354 (1972).
24. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий, *Письма ЖЭТФ* 17, 91 (1973).
25. S. D. Rockwood, W. E. Rabideau, цит. в¹³ конференция, Paper Q13, p. 92.
26. N. R. Isenor, V. Merchant, R. S. Hallsworth, M. C. Richardson, *Can. J. Phys.* 51, 1281 (1973).
27. В. М. Акулин, С. С. Алимпов, Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Л. А. Шеленин, *Письма ЖЭТФ* 22, 100 (1975).
28. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *ibid.* 20, 597 (1974).
Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *ЖЭТФ* 69, 72 (1975).
29. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, *Письма ЖЭТФ* 21, 375 (1975).
30. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, *УФН* 88, 439 (1966); 95, 231 (1968).
31. S. A. Akhmanov, O. N. Chupaev, V. V. Fadeev, R. V. Khokhlov, D. N. Klyshko, A. I. Kovrigin, A. S. Piskarskas, in: *Proc. of the Symposium of Modern Optics* (New York, March 1967), Brooklyn, N.Y., Polytechnic Press, 1967, p. 343.
32. М. Басс, Т. Дейч, М. Вебер, *УФН* 105, 521 (1971).

33. Б. И. Степанов, А. Н. Рубинов, УФН 95, 45 (1968).
34. U. Brinkman, W. Harting, H. Telle, H. Walther, Appl. Phys. 5, 109 (1974).
35. Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, доклад на IV Вавиловской конференции по нелинейной оптике (Новосибирск, июнь 1975 г.), см.: Б. Ф. Полковников, Квант. электрон. 2, 2628 (1975).
36. Н. В. Карлов, А. М. Прохоров, Квант. электрон. 2, 1071 (1975).
37. Н. В. Карлов, Ю. Б. Конев, А. М. Прохоров, *ibid.*, стр. 2451.
38. Б. М. Смирнов, Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, М., Атомиздат, 1968.
39. Measuring Photoionisation Cross Sections from Atomic U Vapor in Excited State, Laser Focus 10 (4), 59 (April 1975).
40. а) Л. Н. Иванов, В. С. Летохов, Квант. электрон. 2, 585 (1975).
б) Р. В. Амбарцумян, Г. И. Бекон, В. С. Летохов, В. И. Мишин, Письма ЖЭТФ 21, 595 (1976).
41. а) D. Perlman, Reactor Fuel Produced by Using Laser Beams, San Francisco Chronicle, 30 May 1975, p. 14.
б) S. M. Freund, J. J. Ritter, Chem. Phys. Lett. 32, 255 (1975).
в) Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Письма ЖЭТФ 22, 96 (1975).
42. Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, М., ИЛ, 1959.
43. А. Н. Ораевский, В. А. Савва, Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), № 7, 50 (1970).
44. W. Little, Phys. Rev. 134, 141 (1964).
И. Ф. Щеголев, Phys. Stat. Sol. a12, 9 (1972).
L. V. Coleman, M. J. Cohen, F. G. Yamagishi, A. F. Gaudio, A. J. Heeger, Sol. State Comm. 12, 1125 (1973).
45. М. С. Дяткина, В. П. Марков, И. В. Цапкин, Ю. Н. Михайлов, Ж. неорг. хим. 6, 575 (1966).
46. Ф. В. Бункин, ЖЭТФ 50, 1685 (1966).
Ф. В. Бункин, Р. В. Карапетян, А. М. Прохоров, ЖЭТФ 47, 216 (1964).
47. В. Н. Луговой, В. Н. Стрельцов, Письма ЖЭТФ 21, 442 (1975).
48. В. М. Акулин, С. С. Алимшиев, Н. В. Карлов, Л. А. Шеленин, ЖЭТФ 69, 863 (1975).
49. С. С. Алимшиев, Н. В. Карлов, ЖЭТФ 63, 482 (1972); 66, 542 (1974).
50. Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, в кн. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике (Ташкент, май 1974 г.), М., Изд-во Моск. ун-та, 1974, стр. 486.
51. М. Я. Амусья, Л. А. Слив, Физ. энц. словарь, т. 5, М., «Сов. Энциклопедия», 1966, стр. 546.
52. Н. В. Карлов, Н. А. Карпов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, Л. А. Шеленин, ДАН СССР 226, 305 (1976).
53. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, М., ИЛ, 1969.
54. P. Brooks, J. V. V. Casper, T. J. Odion, J. Chem. Phys. 55, 1980 (1971).
55. J. L. Luman, R. J. Jensen, Chem. Phys. Lett. 13, 421 (1972).
56. W. Zwanzig, J. Sabero, J. Chem. Phys. 32, 11 (1960).
57. J. P. Dawson, J. D. Naugood, Cryogenics 5, 57 (1960).
58. К. С. Гочелашвили, Н. В. Карлов, А. И. Овченков, А. Н. Орлов, Р. П. Петров, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, ЖЭТФ 70, 531 (1976).
59. Н. П. Севрюгова, О. В. Уваров, Н. М. Жаворонков, ДАН СССР 126, 1044 (1959); АЭ 8 (4), 113 (1959).
60. M. Motz, H. Wise, J. Chem. Phys. 32, 1893 (1960).
61. В. К. Конюхов, В. Н. Файзулаев, Квант. электрон. 1, 2623 (1974).
62. I. Nebenzahl, A. Szöke, Appl. Phys. Lett. 25, 327 (1974).
63. А. Я. Усиков, В. Н. Копторович, Э. А. Канер, П. В. Блюх, УФН 107, 1245 (1972).
64. A. Ashkin, патенты Великобритании № 1339733 и № 1341683.
65. Н. Г. Басов, А. М. Прохоров, ЖЭТФ 27, 431 (1954).
66. A. Pabel A. Muentter, T. R. Duke, J. Chem. Phys. 63, 1231 (1975).
67. Н. Рамзей, Молекулярные пучки, М., ИЛ, 1951.

